

DIALOG(R) File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003724166

WPI Acc No: 1983-720360/198330

Curable resin compsn. - comprising unsatd. polyester derived from
specified carboxylic acid compsn., and ethylenically unsatd. monomer

Patent Assignee: MITSUBISHI ACETATE CO LTD (MIST); TEIJIN LTD (TEIJ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58103519	A	19830620				198330 B
JP 90031090	B	19900711	JP 81200828	A	19811215	199031

Priority Applications (No Type Date): JP 81200828 A 19811215

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58103519	A	10		

Abstract (Basic): JP 58103519 A

Compsn. comprises 40-80 wt. % unsatd. polyester obtd. from a compsn.
which contains cyclic polycarboxylic acid with at least 3 carboxyl gps.
or its reactive deriv. gps., dicarboxylic acid with ethylenic unsatd.
gp., at least 1 bulky alicyclic dicarboxylic acid with at least 2
carboxyl gps. or its reactive deriv. gps. and at least 1 kind of up to
50C bulky glycol with branched aliphatic chain and/or alicyclic chain
and 20-60 wt. % of ethylenic unsatd. gp. contg. monomer with
compatibility to the unsatd. polyester and polymerisation initiator.

As curing time is reduced and warp, yellowing of cured product are
prevented and volumetric contraction in curing reduces, it is used for
protective film material for electric insulating material, paint,
adhesive, laminate material, fibre processing, protective reinforcement
of plastics and glass, protection of metal surface, etc.

Derwent Class: A23; G02; P84

International Patent Class (Additional): C08F-299/04; C08G-063/54;
C08L-067/06; C09D-167/00; C09J-004/00; G03F-007/00

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—103519

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 299/04
C 08 L 67/06
// C 08 G 63/54
C 09 D 3/68
C 09 J 3/16
G 03 C 1/68
G 03 F 7/10

識別記号

庁内整理番号

8118—4 J
6505—4 J
7919—4 J
6516—4 J
7102—4 J
8205—2 H
7267—2 H

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 硬化性樹脂組成物

八王子市中山3—71—16

⑮ 特 願 昭56—200828

⑯ 発 明 者 板倉義雄

⑮ 出 願 昭56(1981)12月15日

東京都西多摩郡羽村町緑ヶ丘5
—11—20

⑮ 発 明 者 橋本鉄一

⑰ 出 願 人 帝人株式会社

岩国市桂町1—6—5

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑮ 発 明 者 山浦道雄

⑱ 代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1. 下記(A)と(B)とからなる組成物と(C)とからなる硬化性樹脂組成物。

(A) 下記(1)～(4)の組成のポリカルボン酸とグリコールとから得られる不飽和ポリエステル40～80重量%

(1) 少なくとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する環状ポリカルボン酸、

(2) エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸、

(3) 少なくとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する嵩高い脂環族ジカルボン酸の少なくとも1種、

(4) 炭素原子数5以下の分岐状の脂肪族鎖及び/または脂環族鎖を有する嵩高いグリコールの少なくとも1種；

(B) 該不飽和ポリエステルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体20～60重量%；

(C) 重合開始剤

2. 前記(A)の(2)が、シクロヘキササン環、シクロヘキセン環、またはビシクロ環を有することを特徴とする第1項記載の硬化性樹脂組成物。

3. 前記(A)の(4)が、少なくとも1個のシクロヘキササン環を有し、炭素原子数16以上である第1項又は第2項記載の硬化性樹脂組成物。

4. 前記(A)の(1)がトリメリフト酸または無水トリメリフト酸である第1項～第3項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

5. 前記(A)の(2)がフマル酸である第1項～第4項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

6. 前記(B)が少なくとも1つの芳香族環またはシクロヘキササン環を含むことを特徴とする第1項～第5項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

7. 光硬化性であることを特徴とする第1項～

第4項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

2. 発明の詳細な説明

本発明は、硬化性樹脂組成物に關し、更に詳しくは不飽和ポリエステルを主成分とし、かつ硬化時の体積収縮が低減された有用な硬化性樹脂組成物に關する。

従来、尤や熱によつて硬化して皮膚その樹脂組成物をつくり得る樹脂組成物には各種のタイプがあり、熱硬化樹脂及び光硬化樹脂が広く使用されている。なかでも近年光硬化型の感光性樹脂の普及は目ざましく、特に液状感光性樹脂は、高分子設計により多様な用途への適用性が高く、作業環境の改善にも寄与し、硬化速度が速いこと等の経済性の点から幅広い用途に利用されている。しかし、現実には、それら硬化物が成膜性、密着性、耐薬品性、物理的特性、諸特性の全てを満足するものではなかつた。特に、硬化時における体積収縮により密着性不良（剥離）、反り、流れによる表面歪等が発生し、得られる硬化物の性能を低下させることが

多いことも周知の事実である。

普通、熱硬化型にしても光硬化型にしても、不飽和ポリエステル系の樹脂は硬化時に7～12%の体積収縮を起すことが知られており大きな欠点の1つとされている。これは高分子鎖の架橋反応による自由体積の減少に起因すると考えられており、これまでこの欠点を解決するため多くの試みがなされているが、いずれも満足するものは見当たらない。

例えば、長鎖の飽和ポリマーを高分子結合剤として配合する試み（特公昭52-7448号公報など）があるが、実際には硬化時の体積収縮の低減にはかなりの量の高分子化合物を配合させる必要があり、架橋単量体との相溶性及び液状樹脂の粘度など問題となる点が多く真に実用的ではない。

また、特開昭51-58102号公報には、印刷版用液状感光硬化樹脂組成物として、多価アルコールによる分岐状不飽和ポリエステルを70～92%用いる試みが提案されている。

しかしながら、一般に液状感光性樹脂の操作性を考えた場合、不飽和ポリエステルが樹脂全体の70～92%を占めると感光性樹脂そのものの流動性が乏しくなり、塗布時の操作時に加圧等の特殊な工夫が必要である。更にまた分岐構造を得るため多価アルコールのうち3個以上のアルコールを10～70%使用しているが、これは不飽和ポリエステル合成反応中にグル化を併発し易く、低温下で非常に長時間反応させるかあるいは3段反応または触媒などの工夫が必要となり実際の製造上実用性に乏しい。

本発明者らは、一般によく用いられる不飽和ポリエステル含量（40～80重量%）の液状樹脂組成物において、硬化時の体積収縮を低減する観点から鋭意検討を続けた結果本発明に到達した。

すなわち、本発明は下記(A)と(B)とからなる組成物と(C)とからなる硬化性樹脂組成物である。

(A) 下記(1)～(4)の組成のポリカルボン酸とグリコールとから得られる不飽和ポリエステル

40～80重量%

- (1) 少なくとも3個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する環状ポリカルボン酸、
 - (2) エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸、
 - (3) 少なくとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する直鎖状脂肪族ジカルボン酸の少なくとも1種、
 - (4) 炭素原子数60以下の分岐状の脂肪族鎖及び/または脂環族鎖を有する直鎖状グリコールの少なくとも1種；
- (B) 該不飽和ポリエステルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体20～60重量%；
- (C) 重合開始剤

本発明の特徴を挙げれば以下の通りである。

- (1) 上記(A)～(1)の環状ポリカルボン酸は、不飽和ポリエステル合成時の酸価の制御を容易にし、かつ得られた不飽和ポリエステル樹脂の希アルカリ水溶液への溶解性及び相溶性を

維持する点において効果大である。

ロ) (A)-(d)のエチレン性不飽和基含有カルボン酸は該不飽和ポリエステルの不飽和基導入の役割を果たしている。

ハ) (A)-(d)の嵩高い脂肪族ジカルボン酸は、本発明の目的である硬化時の体積収縮低減に極めて大きな効果を発現する成分で、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、またはビシクロ環を有する脂肪族ジカルボン酸が望ましい。

ニ) (A)-(d)の炭素原子数50以下の嵩高いグリコールは、本発明の目的である硬化収縮低減の目的に大きな効果を発現する成分で、脂肪族グリコールでは分枝状であり、脂肪族グリコールでは少くとも1つのシクロヘキサン環を含有炭素原子数10以上で、分枝状脂肪族グリコールとの組合せ構造であればより望ましい。上記の酸及びグリコールのうち、とくにグリコール成分については、単独で用いるよりもいくつかを組合せて併用することにより本発明の目的である硬化収縮低減の効果がより顕著とな

り、かつ耐湿性、耐薬品性、可塑性等の諸特性向上も図ることが出来る。

ホ) (d)のエチレン性不飽和基含有単量体は、一般に云う「架橋モノマー」であり、(A)の不飽和ポリエステルとの架橋反応により三次元構造となり硬化物を与える。不飽和ポリエステルとの相溶性がよい点が必要条件で、相溶性が不足している場合、架橋後に硬化物の相分離、クラック等が発生し、使用に耐えない。

ヘ) (c)の重合開始剤としては、熱重合開始剤及び光重合開始剤(所謂増感剤)も含まれる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化も光硬化も可能であつていずれの硬化手段を採つても前述した通りの低収縮性の優れた硬化物が得られるものである。

とくに、光硬化の場合にはその利点が大いに生かせ、例えば硬化時間の短縮、作業性の改良、成膜時の熱的歪(ばり)あるいは着色(黄変)の防止を図ることが出来る。

本発明に用いる不飽和ポリエステル成分のう

ち、「少くとも3個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する環状ポリカルボン酸」の具体的な例として次のものを挙げる事が出来る:

トリメシン酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸、2,4,5-トリエントリカルボン酸、1,3,5-トリメチル-2,4,6-ベンゼントリカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレンビストリメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、アンスラセントリカルボン酸、アンスラセナテトラカルボン酸、トリフェニルメタントリカルボン酸及びこれらからの脱水物。「エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸」の具体的な例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸及びこれらの反応性誘導体をあげることが出来る。「少くとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する嵩高い脂肪族ジカルボン酸」の具体的な例としては次のものをあげるこ

とが出来:

ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ビスクロ[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、ビスクロ[2,2,2]-5-オクタン-2,3-ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、これらのメチル、エチル等低級アルキル基置換体、2-メチル-ヘキセン-1-3,4,5-トリカルボン酸、及びこれら多価カルボン酸の脱水物。

「炭素原子数50以下の分枝状の脂肪族鎖、または脂肪族鎖を有する嵩高いグリコール」のうち、「脂肪族鎖を有する嵩高いグリコール」としては、低級アルキル置換基を有する分枝状グリコールが該当し、この具体的な例として次の市販品をあげることが出来る:

ネオペンタグリコール、2-メチル-2-ロープロピル-1,3-プロパンジオール、1,1,3-トリメチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,1,4,4-

ナトラメチルブタンジオール、グリセリンモノアリルエーテル等。

また、「脂環族環を有する嵩高いグリコール」としては、少くとも1つのシクロヘキサン環を有するか、1つのシクロヘキサン環を有し、かつ分岐状の脂肪族環と組合せつた構造を有するグリコールであり、その具体的な例として次のものをあげることが出来る：

水素化ビスフエノール-A、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフエノール-Aのエチレンオキシド付加体(2~10モル)、水素化ビスフエノール-Aのプロピレンオキシド付加体(2~10モル)。

本発明における「不飽和ポリエステルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体」は、不飽和ポリエステルに対して希釈剤的作用を示しかつ少くともこの不飽和ポリエステルに付加重合可能なエチレン性不飽和基を1個以上有するものであつて、これにはメタクリル酸、メタクリル酸クロリド及びメタクリル酸エステル類、

アクリル酸、アクリル酸クロリド及びアクリル酸エステル類、ビニルエステル類、メタクリルアミド類、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ステレン及びその同族体、アリル化合物、 α -ビニル化合物などがある。

メタクリル酸エステル類の具体例としては、次のものをあげることが出来る：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ロープロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ローブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、オクタールメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒ

ドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシペンチルメタクリレート、ヒドロキシクロロプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、 β , γ -ジメチルアミノメタクリレート、 β , γ -ジエチルアミノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ナトラヒドロフルアリルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、ジブロムプロピルメタクリレート、トリブロムフェニルメタクリレート、アリルメタクリレート、オレイルメタクリレート、エポキシステアリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ジグリセリンジメタ

クリレート、2,2-ビス-(4-メタタリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-メタタリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレートなど。

アクリル酸エステル類の具体例としては次のものがあげられる：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、ロープロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ローブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、カルビトールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシクロロプロピル

アクリレート、ブチレングリコールモノアクリレート、 γ 、 γ -ジメチルアミノエチルアクリレート、 γ 、 γ -ジエチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アトラヒドロフルフリルアクリレート、クロロエチルアクリレート、ジブロムプロピルアクリレート、トリブロムフェニルアクリレート、アリルアクリレート、エポキシステアリルアクリレート、ポリエタレングリコールジアクリレート、 ϵ -3-ブチレングリコールジアクリレート、 ϵ -4-ブチレングリコールジアクリレート、 ϵ -6-ヘキサングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、 ω -2-ビス-(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、 ω -2-ビス-(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパングアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレ-

ト、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリアクリルホルマール、アトラメチロールメタンアトラアクリレートなど。

ビニルエステル類としては、ビニルブタレート、ビニルトリメチルアセアート、ビニルカプロエート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、コハク酸ジビニル、フタル酸ジビニルなどがある。

メタクリルアミド類としては例えば、メタクリルアミド、 γ -メチルメタクリルアミド、 γ -エチルメタクリルアミド、 γ -ブチルメタクリルアミド、 γ -ヒドロキシエチル- γ -メチルメタクリルアミドなどが、アクリルアミド類としてはたとえばアクリルアミド、 γ -ヒ-ブチルアクリルアミド、 γ -ヒ-オクタールアクリルアミド、 γ -メチロールアクリルアミド、 γ -ブトキシメチルアクリルアミド、 γ -イソブトキシメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

ビニルエーテル類としてはたとえばアルキル

ビニルエーテル類としてのヘキシルビニルエーテル、オクタールビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ビニルアリールエーテル類としてのビニルフエニルエーテル、多価アルコールのポリビニルエーテルなどがあげられる。

ステレン誘導体としては例えばオルト及び/またはパラ位にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシ基、アリル基などの置換基を有するステレン、ジビニルベンゼン等をあげることが出来る。

アリル化合物としては、ジカルボン酸のジアリルエステルが主たるもので、具体的な例としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルヘキサヒドロフタレート、ジアリルヘキサヒドロイソフタレート、ジアリルヘキサヒドロテレフタレートなどを、トリカルボン酸のトリアリルエステルとしては、トリメリット酸トリアリルなどをあげることが出来る。

γ -ビニル化合物としては、 γ -ビニルプロ

リドン、 γ -ビニルイミダゾール、 γ -ビニルオキサゾリドン、 γ -ビニルカルバゾールなどをあげることが出来る。

本発明における不飽和基含有単量体の使用量は、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して通常20~60重量部、好ましくは30~50重量部とするのがよい。使用量が多過ぎると硬化物の耐溶剤性、耐薬品(酸、アルカリ)性、可撓性、耐熱性等の諸特性に低下がみられる。また、少な過ぎると粘度調節が困難で塗布等の操作性がわる。

本発明の樹脂組成物に含ませることが出来る「重合開始剤」には一般の熱硬化型の樹脂組成物に用いられる開始剤及び光硬化型の樹脂組成物に用いられる開始剤等が広く含まれる。

熱硬化用開始剤としては、例えばハイドロパーオキシド類、ケトンパーオキシド類、ジアリルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類のような有機過酸化化合物やアゾ化合物があげられる。

有機過酸化物の具体的な例としては、ベンゾイルペーオキシド、ジローブチルペーオキシド、メチルエチルケトンペーオキシド、クメンヒドロペーオキシドなどを、アゾ化合物の具体的な例としてアゾビスイソブチロニトリルなどをあげることが出来る。

また、光硬化用開始剤としては、上記の有機過酸化物やアゾ化合物を使用出来るとともに所開増感剤としてのカルボニル化合物、有機硫黄化合物、ハロゲン化合物、光還元性染料などが用いられる。

カルボニル化合物の具体的な例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジルジメチルケタールなどを、有機硫黄化合物としてはジブチルスルフィド、ベンジルスルフィドなどを、ハロゲン化合物としては四塩化炭素などを、光還元性染料としてはエロシン、エリスロシン、

ノール、ローブチルカタコール、ピロガロール、フェノチアジン、ナフチルアミン、ジフェニルアミン、N-ニトロジフェニルアミン、ポートルイジンなどがあげられる。この使用量は、本発明の不飽和ポリエステル樹脂の総量に対して通常0.005～2重量部とすればよい。

本発明の硬化樹脂組成物には上述した各成分以外に必要に応じて従来公知の充填剤、テクトロビック剤、可塑剤、脱泡剤及び着色剤などの添加剤を配合することが出来る。充填剤は不飽和ポリエステル樹脂の総量に対して通常0.5～150重量部、その他の添加剤は総量に対して通常0.05～10重量部の範囲で用いることが出来る。

本発明の硬化樹脂組成物を硬化させるに当り、この組成物が良好な保護性を有しているため各種の被塗物に塗布したり、また適当な圧力処理などを施した後、加熱もしくは活性光線を照射するか、場合によっては電離性放射線を照射すればよい。最も望ましいのは、紫外線などの活性

メチレンブルーなどを、各々あげることが出来る。

本発明の樹脂組成物は熱もしくは光によつて硬化できるものであるが、場合によつて電子線、放射線のような電離性放射線を照射して硬化させることも可能であり、この場合は前述した重合開始剤を組成物内にあえて含ませなくてもよい。

重合開始剤の使用量は、本発明の不飽和ポリエステル樹脂の総量に対して通常0.05～15重量部、好ましくは0.1～5重量部とするのがよい。

また、このような重合開始剤とともに必要に応じて重合促進剤を組成物中に含ませることが出来る。これには従来公知のアミン類、アミノケトン類、アミノ安息香酸エステル類、フォスフィン類及び2-メルカプトベンズイミダゾールの如きチオアルコール類が含まれる。

本発明の樹脂組成物に添加出来る重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェ

ノールによる光硬化であり、これによれば硬化時間を短縮でき、かつ硬化物の反りや黄変防止効果が高いなどの多くの利点がある。

本発明の硬化樹脂組成物は、上述の如く硬化時の体積収縮が低減し良好な硬化物特性が得られることにより、電気絶縁材料の保護皮膜材、塗料、接着剤、フォトレジスト材料、感光性樹脂版、ディスプレイ、積層材など広範囲を用途に利用できるだけでなく、その他各種の硬化成形例えば繊維加工、プラスチックやガラスの補修保護、金属表面の保護などにも利用することが出来る。

以下に本発明を実施例により詳細かつ具体的に説明する。なお、実施例中の「部」は「重量部」を意味し、「濃度」は、「試料1グラムを中和するのに要した水酸化カリウムのミリグラム数」である。

また、体積収縮率(%)は次式により算出した。

$$\text{体積収縮率} = \frac{A-B}{A} \times 100 \text{ (}\%)$$

但し、Aは、硬化物の密度

Bは、樹脂液の密度

実施例 1

フマール酸 31.9部、無水トリメリフト酸 19.2部、4-メチルアトロヒドロ無水フタル酸 21.0部、ジエチレングリコール 15.0部、ネオペンチルグリコール 20.8部及び水素化ビスフエノール-Aのプロピレンオキシド付加体(4モル)4.8部を窒素雰囲気下100~120℃で0.5時間、次いで180~210℃で1.5時間反応させて樹脂127の不飽和ポリエステルを合成した。

この不飽和ポリエステル65部、メタアクリルアミド6部、ジアリルイソフタレート2.0部、ベンゾインエチルエーテル1.0部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.045部及びニトロソジフエニルアミン0.016部を混合して光硬化性樹脂組成物を得た(樹脂Aとする)。

樹脂Aにおいて、ジアリルイソフタレートを

用いる代わりにジアリルヘキサヒドロフタレート2.0部を用いる外全く同じようにして樹脂Bを得た。

同様に、方法により第1表に示した如く、樹脂C及び樹脂「比較1」を得た。

これら得られた樹脂を次のようにして光硬化させた。

すなわち、水平に設置したガラス板上にネガフィルムを置き、その上に厚さ9ミクロンのポリエチレングリコルフタレートフィルムを密着して重ね、更にその上に第1表の樹脂組成物を0.7mmの厚さに塗布した。次いで、この樹脂の上に0.125mmのポリエチレングリコルフタレートフィルムを重ね、ネガフィルム面より40W紫外線発光灯8本を組合せた光照射を用いて、5分間照射した。未照射部を希アルカリ水溶液で洗淨除去した後乾燥した。得られた硬化物は充分硬くて強靱であつた。

第1表の樹脂の硬化物及び樹脂液の密度を測定し、体積収縮率を算出し第1表に示した。

本発明例の樹脂A、B及びCは比較1に比べ、大幅に体積収縮率が低下している。

第1表

樹脂	A	B	C	比較1
不飽和ポリエステル(モル比)				
PA	55	55	55	55
TMA	20	20	20	20
Me-EHPA	25	25	25	—
PAn	—	—	—	25
DEG	20	30	40	90
NPG	40	40	—	—
PD	—	—	20	—
HPO-20	—	—	30	—
HPO-40	20	20	—	—
樹脂液	127	127	125	120
硬化物(重量部)				
不飽和ポリエステル	65	65	65	65
DAIP	2.0	—	2.0	2.0
DAHP	—	2.0	—	—
メタアクリルアミド	6	6	6	6
粘度(ポイズ/20℃)	190	197	205	210
体積収縮率(%)	5.5	5.0	5.9	8.4

但し、本明細書中 PA:フマール酸、TMA:無水トリメリフト酸、Me-EHPA:4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、PAn:無水フタル酸、DEG:ジエチレングリコール、NPG:ネオペンチルグリコール、PD:15-ペンタジオール、HPO-20:水素化ビスフエノール-Aのプロピレンオキシド2モル付加物、HPO-40:水素化ビスフエノール-Aのプロピレンオキシド4モル付加物、DAIP:ジアリルイソフタレート、DAHP:ジアリルヘキサヒドロフタレート。

第1表のいずれの樹脂にも、ベンゾインエチルエーテル1.0重量部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.045重量部、ニトロソジフエニルアミン0.016重量部を含む。

実施例 1

第2表に示した如く、フマル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ジエナレングリコール及び水素化ビスフェノールAのエチレンオキッド付加体(2モル)の仕込みモル比が80:20:20:40:30である不飽和ポリエステル(酸価140)とフマル酸、無水トリメリット酸及びジエナレングリコールの仕込みモル比が80:20:90である不飽和ポリエステル(酸価150)とを、実施例1と同様に単法に従って合成した。2種の不飽和ポリエステルから各々第2表の組成の樹脂D、E、比較2、比較3を調整した。

得られた4種の樹脂を、実施例1と同様に紫外線照射により硬化物を得た。いずれも十分な硬さ及び強さを有していた。

硬化物及び樹脂液の密度から体積収率を算出し、第2表に示した。

第2表

樹脂		D	E	比較2	比較3
不飽和ポリエステル	PA	60		80	
	酸 TMA	20		20	
	HEPA	20		—	
	グリコール DEG	60		90	
	HEO-20	30		—	
酸 価		140		150	
樹脂	不飽和ポリエステル	65	54	54	42
	DAP	30	20	20	—
	メタクリルアミド	5	6	6	8
	MXエステル40	—	20	20	50
	粘度(ポイズ/30℃)	80	31	28	18
体積収率(%)		62	67	93	106
反り h (mm)		4	7	17	15
レリーフのオチヨコ L(μ)		7	12	32	42

〔但し、本明細書中 HEPA : ヘキサヒドロ無水フタル酸、HEO-20 : 水素化ビスフェノールA〕

—Aのエチレンオキッド2モル付加物、DAP : ジアリルフタレート、MXエステル40 : アトナレングリコールジメタクリレート、第2表のいずれの樹脂にも、ベンゾインエチルエーテル12重量部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.05重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.015重量部を含む。

また、反りh (mm)は第1図のように測定し、レリーフのオチヨコL(μ)は第2図のように測定した。但し、図中1は硬化樹脂を示し、2は銅板を示す。

反りh (mm)の試験片の作成及び測定は次のように行つた。

すなわち、実施例1の紫外線照射において、樹脂の上に重ねる0.125mmのフィルムの代わりにハレーション防止膜及び接着層を有する0.3mmの銅板を用いる外同様な処理を行つて、10cm四方の全面硬化版を作つた。硬化物側を上にとすると、凹状の反りが生じているので、その深さ

h (mm)を測定し、この場合の「反り」とした。結果は第2表に示した。反りは少い程良い。

また、レリーフのオチヨコL(μ)は次のようにして求めた。

すなわち、実施例1の紫外線照射において、0.3mmの銅板を有するネガフィルムを用い、上の反りの試験片と同様に0.3mmの銅板を用いて紫外線照射を行つた。

得られた硬化物は、厚さ5mm、高さ0.7mmの立体像(レリーフ)であり、その上面は周辺(縁)に比し中央部が凹型に低くなつており、その高低差L(μ)をこの場合の「レリーフのオチヨコ」とした。結果は第2表に示した。このオチヨコは少い程良く、硬化物を印刷版として用いる場合にカスレ等が少く鮮明な印刷物を得られる。

第2表の結果から、本発明例の樹脂D及びEは、比較2及び比較3の樹脂に比し、体積収率、反り、オチヨコのいずれも優れた結果である。

実施例3

常法に従つて、第3表の仕込みモル比の不飽和ポリエステル4種を合成し、各々の不飽和ポリエステル75部、メタクリルアミド4部、ジアリルフタレート20部、ベンゾインメタルエーテル0.7部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.04部及びp-メトキシフェノール0.01部とからなる樹脂F、G、H及び比較4を調製した。

これらの樹脂を調製するに際し、50W紫外線蛍光灯を用いる代りに25W高圧水銀灯を用いる以外は実施例1と同様に調製し各々の硬化物を得た。これらの硬化物はいずれも十分な硬度と強靱さを有していた。

得られた硬化物と樹脂液の密度から体積収縮率を算出し、第3表に示した。本発明例の樹脂F、G、Hのいずれも比較例の樹脂(比較4)より低い体積収縮率である。

γ-プロパンジオール、H2O-40：水素化ビスフェノール-Aのエチレンオキシド4モル付加物、EG：エチレングリコール、

第3表のいずれの樹脂にも、ベンゾインメタルエーテル0.7部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.04部及びp-メトキシフェノール0.01部を含む。

実施例4

第4表の組成(仕込みモル比)の酸及びグリコールを反応成分とし、N₂雰囲気下100~130℃で約1時間、150~220℃で約7時間反応させて、第4表に示した酸価の不飽和ポリエステルを合成した。次いで、この不飽和ポリエステルをステレンモノマーに溶解し、各々樹脂分が70及び45重量%の溶液に調製すると共に凝固剤としてハイドロキノン0.025重量部を酸加混合して、第4表に示した6種類の不飽和ポリエステル樹脂を得た。

これらの樹脂をガラス製仕切板の中で60~

第2表

樹脂	樹脂	F	G	H	比較4
不飽和ポリエステル樹脂	FA	50	50	50	50
	TMA	15	15	15	15
	Me-HA	35	35	35	—
	PAn	—	—	—	35
	MPPD	90	—	—	—
	TMPD	—	90	—	—
	H2O-40	—	—	90	—
	EG	—	—	—	90
	樹脂	130	132	129	131
	樹脂粘度(ポイズ/50℃)	80	77	85	75
硬化物硬度(Shore D)		76	77	74	80
体積収縮率(%)		5.9	5.7	4.7	8.1

但し、本明細書中 Me-HA：無水メチルハイミンク酸(日立化成)、MPPD：2-メチル-2-プロパンジオール-1,3-ジプロパンジオール、TMPD：1,1,3-トリメチル-1,3-

75℃で3時間、150℃で2時間加熱することにより、十分な硬さを有する硬化試験片を得た。この硬化物と各々の樹脂液の密度から体積収縮率を算出し第4表に示した。本発明例の樹脂J~Mは比較4及び比較5に比べ極めて低い体積収縮率であつた。

第4表

樹脂	樹脂	J	K	L	M	比較4	比較5
不飽和ポリエステル樹脂	FA	50	50	50	50	50	50
	Me-HHA	50	—	—	—	—	—
	Me-HA	—	50	—	—	—	—
	PAn	—	—	—	—	50	—
	DEG	23	—	—	—	33	—
	PG	—	23	—	—	30	—
	PD	20	20	—	—	40	—
	NPG	20	20	—	—	—	—
	H2O-40	40	—	—	—	—	—
	H2O-80	—	40	—	—	—	—
樹脂		41	27	—	—	33	—
樹脂	不飽和ポリエステル(%)	70	45	70	45	70	45
	ステレン(%)	30	55	30	55	30	55
体積収縮率(%)		6.5	7.3	6.1	6.6	6.6	11.2

但し、本明細書中 PO : プロピレンジオキソ
 ール、HED-80 : 水酸化ビスフェノール
 A のエチレンオキシド付加物 (8 モル)、
 第 4 表のいずれの樹脂もハイドロキノン
 0.25 部及びベンゾイルペーオキシド
 0.5 部を含む。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の効果を測定する方法を示すも
 のである。

特許出願人 帝人株式会社
 代理人 弁護士 前田 純 博

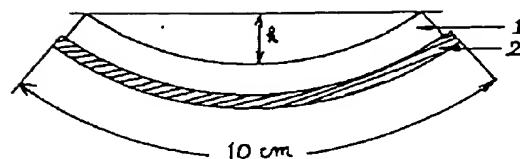


図 1

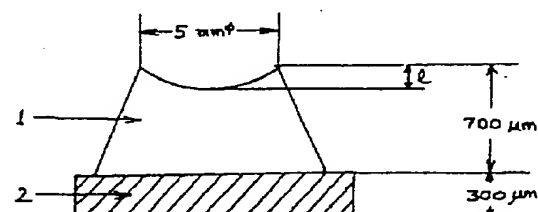


図 2

手 続 補 正 書 (方式)

昭和 57 年 8 月 3 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特開昭 58 - 100828 号

2. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係、特許出願人

大阪市東区南本町 1 丁目 11 番地
 (300) 帝人株式会社
 代表者 松本 知夫

4. 代理人

東京都千代田区内幸町 2 丁目 1 番 1 号
 (飯野ビル)
 帝人株式会社内
 (7726) 弁護士 前田 純 博

通電先 (506) 4481

5. 補正命令の日付

昭和 57 年 8 月 30 日

6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容

昭和 57 年 8 月 31 日

(1) 明細書第 35 頁第 9 行目の後に以下の文を
 追加する。

「第 1 図は反り h (mm) の測定法を示す図で
 あり、第 2 図はレリーフのオナヨコ h (μ)
 の測定法を示す図である。

図中、1 は硬化樹脂を、2 は銅板を示す。
 また h はそりの深さ、 h はオナヨコの程度を
 示す。」

以 上